



DOI: 10.30479/jmre.2019.9020.1145

پیش‌بینی ترمودینامیکی تشکیل رسوبات سولفات باریم و استرانسیم در طرح‌های سیلابزنی آب در مخازن نفتی

سیدحسین هاشمی^۱، محمود دین محمد^{۲*}، سیدعلی موسوی دهقانی^۳

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز

۲- کارشناسی ارشد، پژوهشگاه صنعت نفت تهران

۳- دانشیار، پژوهشگاه صنعت نفت تهران

(دریافت ۱۳۹۷/۰۴/۱۶، پذیرش ۱۳۹۷/۱۱/۲۷)

چکیده

امروزه عملیات بازیابی نفت در مخازن نفتی از طریق تزریق آب رویکرد اقتصادی مطلوبی دارد اما بازده این روش در اثر تشکیل رسوبات معدنی در حالت فوق اشباع کاهش می‌یابد. از این‌رو توجه و مطالعات بیشتر برای جلوگیری از مشکل تشکیل رسوب معدنی ضروری به نظر می‌رسد. در مطالعه حاضر، تشکیل رسوبات معدنی سولفات باریم و سولفات استرانسیم در طی عملیات تزریق آب در چند میدان نفتی مانند نصرت، سیری و فور تیس با استفاده از مدل ضریب فعالیت Extended UNIQUAC مطالعه و پیش‌بینی شده است. با استناد به نتایج این مطالعه، مدل Extended UNIQUAC با نتایج تجربی و میدانی به خوبی مطابقت دارد. همچنین رسوب سولفات باریم و سولفات استرانسیم در میدان نفتی نصرت به ترکیب آب سازند و آب تزریقی (آب خلیج فارس) و شرایط عملیاتی بستگی دارد که می‌تواند باعث ایجاد مشکلاتی در تجهیزات سطحی و زیر سطحی در عملیات بهره‌برداری نفت شود. هرچند برای میدان نفتی سیری بر اساس آنالیز آب و اطلاعات شرایط عملیاتی، تشکیل رسوب سولفات باریم و سولفات استرانسیم قابل توجه نیست. در این مطالعه درجه حرارت برابر ۵۰، ۱۰۰ و ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و هم‌چنین فشار برابر ۱۳۵، ۲۷۰ و ۲۴۶۵ psi است. مقدار غلظت املاح معدنی در نمونه آب سازند و آب تزریقی حداکثر ۸۶۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بوده است.

کلمات کلیدی

یون معدنی، مدل Extended UNIQUAC، عملیات سیلابزنی آب، تشکیل رسوب معدنی.

۱- مقدمه

تجربی را انجام دادند. نتایج مطالعه آن‌ها به تمایل تشکیل رسوب با توجه به فرآیند تزریق آب دریا با نسبت‌های مختلف در راستای عملیات بازیابی و بهره‌وری تولید نفت تاکید دارد. سه سیستم آب با توجه به ترکیب دو آب در پژوهش آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج نشان داد با توجه به ترکیب آب دریا و آب سازند، تشکیل رسوبات سولفاتی در چاه دور از انتظار نیست.

جردن و همکاران [۵] ارزیابی تشکیل رسوب معدنی را در چاه منطقه شمال آلاسکا، با مطالعه تجربی مورد پژوهش قرار دادند. در پژوهش آن‌ها، رسوب معدنی در پمپ‌های شناور الکتریکی (به دلیل تحت تاثیر بودن راندمان آن با رسوب معدنی)، بیشتر مورد مطالعه بوده است. در مطالعه آن‌ها در طول روند عملیات بازیابی نفت، آب سازند حاوی کاتیون‌های استرانسیم، باریم و کلسیم به میزان قابل توجهی بوده است. بر اساس نتایج پژوهش آن‌ها، تشکیل رسوب‌های غیرآلی سولفاتی حتی در صورت مقدار کم آب در جریان بهره‌برداری نفت در منطقه مورد مطالعه محسوس است.

مقدسی و همکاران [۶] برای بررسی تغییرات نفوذپذیری محیط متخلخل مخزن منطقه نفتی با وجود تشکیل رسوب‌های معدنی کار پژوهشی بر اساس مطالعات تجربی و نظری انجام دادند. در پژوهش آن‌ها، آب حاوی یون کلسیم با آبی غنی از یون سولفات و کربنات در محیط متخلخل مخزن (با توجه به ترکیب دو آب) مورد مطالعه بوده است. بر اساس نتایج کار مطالعاتی آن‌ها با توجه به شرایطی همچون ترکیب محلول ناخالص معدنی، درجه حرارت و نفوذپذیری اولیه (در راستای تشکیل رسوب‌های معدنی)، کاهش قابل توجهی در نسبت نفوذپذیری در محیط متخلخل مخزن ایجاد شده است.

ولو شین و همکاران [۷] در کار تحقیقاتی خود به بررسی عملیات تزریق آب در میدان نفتی غرب سبیری پرداختند. بر اساس پژوهش آن‌ها، ترکیب مواد غیرآلی موجود در آب سیستم تزریقی عامل مهم در روند تشکیل رسوب‌های معدنی در مخزن و چاه میدان نفتی است.

با توجه به اهمیت رسوب معدنی در صنعت نفت، بررسی سازگاری دو آب سازند و آب تزریقی در عملیات بازیافت نفت توسط نصرالدین و همکاران [۸] انجام گرفت. نتایج مطالعات آن‌ها حاکی از ناسازگاری ترکیب آب سازند و آب تزریقی (تشکیل رسوب) بود. آن‌ها همچنین در این مطالعه شاخص اشباع بحرانی و مقدار رسوب معدنی کلسیم سولفات را به کمک نرم‌افزار Okscale مورد مطالعه قرار دادند که در برنامه

امروزه بهبود بازیافت نفت با توجه به چالش‌های کشف و توسعه میادین حوزه نفتی، اهمیت زیادی دارد. از روش‌های مهم برای بهبود تولید نفت از مخازن زیرسطحی، می‌توان به عملیات تزریق آب برای افزایش فشار و جابه‌جایی نفت اشاره کرد.

تزریق آب برای بهبود جابه‌جایی پایدار نفت، با وجود اینکه یک عمل معمول و مقرون به صرفه در صنعت نفت به شمار می‌آید ولی نمی‌تواند نتایج موفقیت‌آمیز و قابل توجه داشته باشد جز اینکه آب سازند و آب تزریقی سازگار باشد. آب‌های سازند میادین نفتی دارای مواد معدنی محلول حل شده همچون سولفات، کربنات، باریم، استرانسیم، آهن، منیزیم و کلسیم در خود است. با توجه به استفاده از عملیات تزریق آب به مخازن زیر سطحی تولید نفت، مساله ترکیب آب سازند با آب تزریقی انجا می‌گیرد، بنابراین با حرکت آب در داخل مخزن زیرسطحی، دمای آن افزایش می‌یابد که به تبع آن مقدار حلالیت مواد حل شده در آب نیز تغییر می‌کند. در صورتی که میزان حلالیت کاهش یابد؛ تشکیل رسوبات معدنی محتمل است که در نهایت باعث آسیب سازند و در موارد شدیدتر مسدود شدن لوله مغزی می‌شود. از مشکلات این رسوبات کاهش قطر داخلی ستون چاه تولیدی، خاموش کردن اضطراری و کاهش کلی در میزان بهره‌وری است [۱-۳]. گزارش‌ها و تحقیقات متعددی از نتایج رسوبات معدنی در آسیب مخزن و انسداد ستون چاه بهره‌برداری میادین نفتی با توجه به یون‌های معدنی محلول آب میدان نفتی (آب سازند و یا آب تزریقی) ارایه شده است.

میچل و گریست [۳] با توجه به مشکلات ناشی از رسوب‌های معدنی کربناتی و سولفاتی در مخزن فورتیس دریای شمال مطالعه‌ای را در این منطقه نفتی انجام دادند. بر اساس پژوهش آن‌ها با توجه به عملیات تزریق آب دریا به مخزن و اختلاط دو آب ناخالص و ناسازگار با هم تشکیل رسوب‌های معدنی سولفاتی همچون باریم سولفات و استرانسیم سولفات انجام می‌شود. هم‌چنین در صورت وجود تغییرات دمایی و فشاری در طی فرآیند بهره‌برداری نفت تجمع و تشکیل رسوب معدنی کلسیم کربنات در مخزن دور از انتظار نیست.

لیندولف و ستوفر [۴] برای بررسی تجمع و ته‌نشینی رسوب کلسیم سولفات و استرانسیم سولفات با توجه به تزریق آب دریا در مخزن عرب-D در عربستان سعودی مطالعات

ژینگ و همکاران [۱۲] در یک کار تجربی شرایط تشکیل رسوب معدنی در سیستم تزریق آب را مورد مطالعه قرار دادند. بر اساس نتایج آن‌ها، رسوب اکسید آهن و سولفید آهن می‌تواند سیستم تزریق آب را دچار مشکل کند. عزیزی و همکاران [۱۳]، در یک کار تحقیقاتی، شرایط تشکیل رسوب معدنی با توجه به عواملی هم‌چون دما، نسبت تزریق آب و pH را مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعه آن‌ها به اثرگذاری محسوس دما و pH در تشکیل رسوب معدنی اشاره دارد. در جدول ۱، پیشینه تحقیقاتی رسوبات معدنی، با توجه به مطالعات‌های ترمودینامیکی ارائه شده است.

در حال حاضر رسوبات معدنی در تاسیسات سطحی و غیر سطحی در صنعت نفت وجود دارد که با توجه به کاربرد فرآیند سیلاب‌زنی آب، برای بهره‌وری بیشتر نفت، بررسی و شناسایی رسوبات معدنی، اهمیت ویژه ای دارد.

در مطالعات پیشین مدل پیتزر برای پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی سیستم‌های الکترولیتی مورد استفاده بوده است. مدل پیتزر، با وجود نتایج خوبی که از آن گزارش شده است ولی بیان دقیقی از تحلیل خواص ترمودینامیکی سیستم الکترولیتی هم‌چون آنتالپی مخلوط و آنترپی مخلوط نداشته است. هم‌چنین دو مدل ENRTL و MSE، از مدل‌های ترمودینامیکی مهم در زمینه مطالعه رسوبات معدنی در

برای شاخص اشباع ۰/۲۵ و برای مقدار رسوب ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نتایج خروجی بوده است.

راجو [۹] در آرامکو سعودی یک مرور کلی از روند شکل‌گیری رسوبات معدنی با توجه به عملیات تزریق آب انجام داد. نتایج کار تحقیقاتی آن‌ها به تجمع و ته‌نشینی رسوبات کلسیم کربنات با توجه به شرایطی هم‌چون افت فشار و pH اشاره دارد. هم‌چنین بر اساس نتایج پژوهش راجو شکل‌گیری رسوبات سولفاتی بر اثر تزریق آب دریا و مخلوط دو آب ناخالص محسوس است.

ناصری و همکاران [۱۰] در یک کار آزمایشگاهی، کاهش نفوذپذیری محیط متخلخل سازند با توجه به رسوبات معدنی سولفات استرانسیم، سولفات باریوم و سولفات کلسیم را در دمای ثابت ۷۰ درجه سانتی‌گراد مورد مطالعه قرار دادند. نتایج مطالعه آن‌ها نشان می‌دهد که شدت کاهش نفوذپذیری با افزایش غلظت کاتیون افزایش می‌یابد.

الرومی و حسین [۱۱] در کار مطالعاتی خود شرایط بررسی تشکیل رسوب را مورد مطالعه قرار دادند. بر اساس نتایج مطالعاتی آن‌ها، سینتیک واکنش یک عامل مهم در روند تشکیل رسوب معدنی است. هم‌چنین اشباعیت بیش از حد یون‌های کاتیون و آنیون می‌تواند سبب شکل‌گیری رسوب معدنی شود.

جدول ۱: پیشینه مطالعات ترمودینامیکی رسوبات معدنی

نام محققان	مطالعه انجام شده
حق‌طلب و همکاران [۲۱]	پیش‌بینی تشکیل رسوبات سولفاتی از جمله باریوم سولفات، کلسیم سولفات و استرانسیم سولفات مدل ضریب فعالیت ENRTL و بهینه‌سازی پارامترهای آن
وانگ و همکاران [۲۲]	- بررسی تجربی - محاسباتی حلالیت سنگ گچ، همی‌هیدرات و انیدریت در یک سیستم چند جزئی الکترولیتی: (CaSO ₄ + MSO ₄ + H ₂ O (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) - به کارگیری مدل ترمودینامیکی پیتزر برای بررسی حلالیت سیستم مورد مطالعه - با استناد نتایج مطالعاتی آن‌ها، با افزایش دما، افزایش حلالیت سنگ گچ و کاهش حلالیت همی‌هیدرات و انیدریت
ژانگ و همکاران [۲۳]	- بررسی تجربی - محاسباتی خواص ترمودینامیکی (ضریب فعالیت متوسط یونی، فعالیت آب و حلالیت ترمودینامیکی) سیستم تعادلی (جامد- مایع) NiCl ₂ -MgCl ₂ -H ₂ O - به کارگیری مدل ضریب فعالیت MSE در مطالعه انجام شده
هان و همکاران [۲۴]	- بررسی تجربی - محاسباتی، خواص ترمودینامیکی (فعالیت آب و حلالیت رسوب معدنی) سیستم تعادلی الکترولیتی NaCl-KCl-MgCl ₂ -H ₂ O - به کارگیری مدل ضریب فعالیت پیتزر در مطالعه انجام شده

$$SR = \frac{a_M \cdot a_X}{K_{sp}} \quad (1)$$

SR از عدد یک بیشتر باشد، تشکیل رسوب معدنی انجام می‌شود و اگر کمتر از یک باشد، عدم تشکیل رسوب معدنی مورد توجه است.

که در آن:

M : کاتیون‌های معدنی (مانند استرانسیم، کلسیم و باریوم)
 X : معرف آنیون‌های غیر آلی (مانند سولفات و کربنات)
 a : فعالیت موثر یون‌های محلول الکترولیتی (به صورت حاصل ضرب غلظت یون در ضریب فعالیت یون بیان می‌شود).
 K_{sp} : ثابت حاصل ضرب حلالیت رسوب معدنی است.
 برای محاسبه شاخص رسوب باید از نسبت اشباع، لگاریتم بر پایه ۱۰ گرفته شود (رابطه ۲).

$$SI = \log_{10}(SR) \quad (2)$$

نحوه روند بررسی تشکیل رسوب معدنی در شکل ۱ ارایه شده است. بر اساس برنامه مورد نظر در شکل ۱، ابتدا برای محاسبه ضریب فعالیت، دما و غلظت تعادلی یون‌های معدنی (بر اساس مولالیته) فراخوانی می‌شوند و بعد از تبدیل واحد غلظت به کسر مولی، محاسبه ضریب فعالیت اجزای محلول در سیستم تعادلی (بر اساس کسر مولی) انجام می‌شود و بعد از تبدیل واحد ضریب فعالیت به دست آمده به مولالیته، فرآیند محاسبه شاخص رسوب معدنی اتفاق می‌افتد که در نهایت با وجود محاسبات انجام شده، بررسی تشکیل رسوب معدنی انجام می‌گیرد. در صورتی که مقدار شاخص اشباع منفی (کمتر از صفر) باشد، بیانگر عدم تشکیل رسوب معدنی خواهد بود و در صورت وجود مقدار عددی مثبت، تشکیل رسوب قابل توجه است. همچنین عدد صفر در محاسبات شاخص اشباع به حالت اشباع اشاره دارد. در صورتی که بررسی رسوب معدنی با توجه به نسبت اشباع (SR) مطرح باشد، معیار پایه تشکیل بر اساس عدد یک است (برخلاف شاخص رسوب معدنی که معیار عدد صفر است). به گونه‌ای که عدد بزرگتر از یک بیانگر تشکیل رسوب و عدد کوچکتر از یک معرف عدم تشکیل رسوب معدنی است. ثابت تعادل ترمودینامیکی از رابطه ۳ محاسبه می‌شود [۲۶].

$$\ln K_{SP}(T, P_0) = \ln K_{SP0} - \left(\frac{\Delta H_0}{R}\right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{\Delta Cp_0}{R} \left[\ln \left(\frac{T}{T_0}\right) + \frac{T_0}{T} - 1 \right] \quad (3)$$

سیستم‌های آبی است. این در حالی است که مدل ضریب فعالیت Extended UNIQUAC، نسبت به این دو مدل متغیرهای تعریف شده کمتری دارد که این موضوع (تعداد بیشتر متغیر در ساختار مدل) می‌تواند سبب ارجحیت بیشتر مدل Extended UNIQUAC بر این دو مدل شود. به عبارتی دیگر، متغیر کمتر مدل Extended UNIQUAC در روند بهینه‌سازی مدل بر اساس تابع هدف (نتایج تجربی) می‌تواند سبب دستیابی به نتایج مطلوب شود.

به طور کلی مدل‌های Extended UNIQUAC، ENRTL و MSE به صورت زیر قابل بیان است:

Extended UNIQUAC [۱۴]: معادله UNIQUAC - (با توجه به رابطه دمایی خطی) + ترم دیبای هوکل توسعه یافته

ENRTL [۱۷-۱۵]: معادله NRTL + ترم دیبای هوکل پیتزر + ترم بُرن

MSE [۲۰-۱۸]: معادله UNIQUAC (با توجه به رابطه دمایی درجه دوم) + ترم دیبای هوکل پیتزر + ضریب دوم ویرپال

به همین دلیل در این مطالعه، مدل ضریب فعالیت Extended UNIQUAC برای بررسی سیستم‌های الکترولیتی محلول آبی (سیستم تعادلی جامد-مایع) در راستای پیش‌بینی شاخص رسوب سولفات باریوم و سولفات استرانسیم مورد مطالعه است. همچنین در این مطالعه، مدل‌های Extended UNIQUAC، NRTL و MSE (با توجه به نرم‌افزار OLI) نسبت به نتایج تجربی (از لحاظ کیفی) در یک سیستم نفتی مقایسه شده است.

۲- بررسی ترمودینامیکی تشکیل رسوب معدنی

محلول‌های الکترولیتی بازه وسیعی از ترکیب‌ها (محلول آبی، آلی و رقیق) و شرایط خاص (از درجه حرارت محیط به شرایط فوق بحرانی) را شامل می‌شود، بنابراین پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی رسوب‌های معدنی در محلول‌های الکترولیتی بر اساس شاخص تشکیل رسوب (شاخص اشباعیت) مورد توجه است.

۲-۱- شاخص تشکیل رسوب معدنی

نسبت اشباع در سیستم‌های شیمیایی معمولاً به صورت نسبت حاصل ضرب فعالیت یون‌ها به ثابت تعادل شیمیایی تعریف می‌شود [۲۵]:

جدول ۲: مقادیر پارامتر روابط ۳ و ۴ برای محاسبه ثابت حاصل ضرب حلالیت رسوب معدنی [۲۶]

رسوب معدنی	ΔH_0 (J/mol)	ΔCp_0 (J/mol K)	ΔG_0 (J/mol)
BaSO ₄	۲۸۱۵۸,۳۲	-۳۷۳,۸۵	۵۶۹۴۴,۲۴
SrSO ₄	-۵۳۱۳,۶۸	-۳۲۰,۷۹	۳۶۹۰۲,۸۸

$$\ln K_{sp} = \ln K_{sp}(T, P_0) + \alpha (P - P_0) + \beta (P - P_0)^2 \quad (5)$$

۲-۲- مدل Extended UNIQUAC

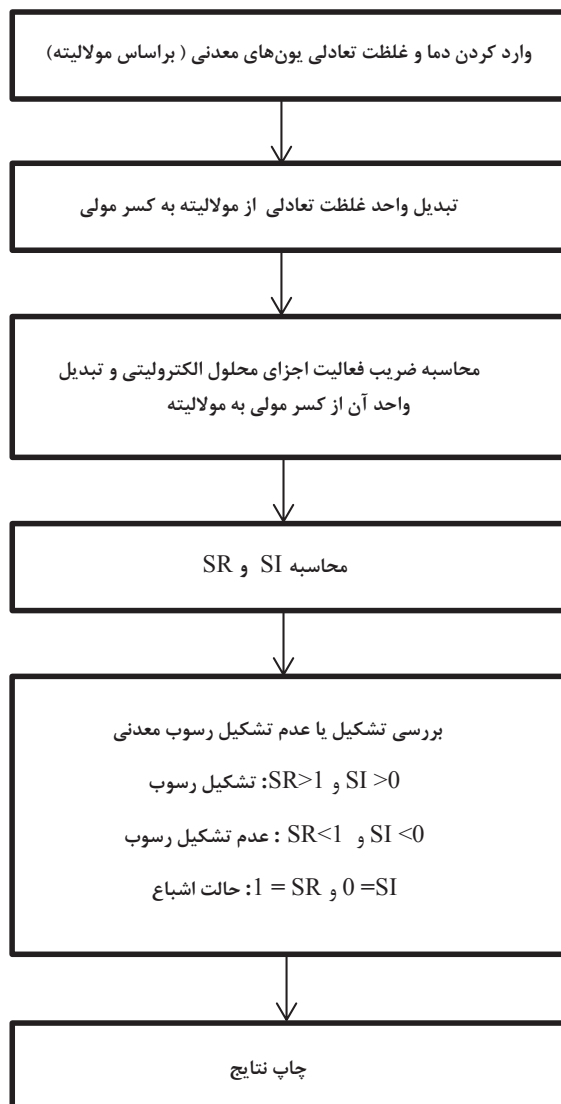
مدل Extended UNIQUAC، توسط تامسون و راسموسن برای سیستم‌های تعادلی جامد-مایع، مایع-مایع و بخار-مایع [۲۷] ارائه شده است، که شامل سه قسمت آنترپپی، آنتالپی و الکترواستاتیک (معادله دیبای- هوکل) است. در نظریه دیبای- هوکل که تفکیک یونی الکترولیت‌ها را در محلول کامل می‌انگارد، انحراف از حالت ایده‌آل را به نیروهای فیزیکی دوربرد نسبت می‌دهد که برحسب ضریب فعالیت مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. به هر حال یون‌ها به خاطر بارهای الکتریکی خود به شدت بر هم اثر می‌کنند و انحرافات از حالت ایده‌آل حتی در غلظت‌های بسیار کم مهم است. ولی بین یون‌های اجزای محلول آبی الکترولیتی علاوه بر نیروهای جاذبه الکترواستاتیک، نیروهای دیگری مانند نیروهای کوتاه برد موثر است که سبب تشکیل زوج یون می‌شود.

معادله UNIQUAC در مدل Extended UNIQUAC برای توصیف انرژی اضافی گیبس مخلوط مطرح شده است که شامل دو قسمت است: یک قسمت ترکیبی که به آنترپپی سیستم در ارتباط است و با توجه به اندازه‌ها و شکل ملکول‌ها تعیین می‌شود و یک قسمت باقیمانده که به نیروهای بین مولکولی دخیل در آنتالپی اختلاط در ارتباط است و به نیروهای بین ملکولی بستگی دارد. مدل Extended UNIQUAC بر اساس ترکیب مدل UNIQUAC با قانون دیبای- هوکل توسعه یافته است (رابطه ۶).

(۶)

$$G^E = G^E_{\text{combinatorial}} + G^E_{\text{Residual}} + G^E_{\text{Debye-HucKel}}$$

با جاگذاری روابط ترمودینامیک، معادلات ۷ تا ۱۳ بدست



شکل ۱: روند بررسی تشکیل رسوب معدنی محلول الکترولیتی با توجه به ثابت تعادل ترمودینامیکی و ضریب فعالیت اجزای موجود در محلول

ثابت تعادل ترمودینامیکی در شرایط استاندارد از رابطه ۴ به دست می‌آید.

$$\ln K_{sp0} = -\frac{\Delta G_0}{RT_0} \quad (4)$$

برای رسوبات معدنی سولفات باریم و سولفات استرانسیم، در جدول ۲ مقادیر روابط ۳ و ۴ آورده شده است. ثابت حاصل ضرب حلالیت مورد استفاده در این پژوهش تابع دما و فشار است. برای اثر فشار بر ثابت حاصل ضرب حلالیت رابطه ۵ برقرار است [۱۴].

می آید [۸۲]

(۱۳)

$$\ln \gamma_i^* = \ln \left(\frac{\theta_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\theta_i}{x_i} - \frac{z}{2} \cdot q_i \left[\ln \left(\frac{\theta_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\theta_i}{\theta_i} \right] - \ln \left(\frac{r_i}{r_w} \right) + 1 - \frac{r_i}{r_w} - \frac{z}{2} \cdot q_i \left[\ln \left(\frac{r_i \cdot q_w}{r_w q_i} \right) + 1 - \frac{r_i \cdot q_w}{r_w q_i} \right] + q_i \left[1 - \ln \left(\sum_k \theta_k \varphi_{ik} \right) - \sum_k \frac{\theta_k \varphi_{ik}}{\sum \theta_i \varphi_{ik}} \right] - q_i [1 - \ln(\varphi_{wi}) - \varphi_{iw}] - Z_i^2 \frac{A I^{1/2}}{1 + b I^{1/2}}$$

$$\frac{G^E_{combinatorial}}{RT} = \sum x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{x_i} \right) - \frac{z}{2} \sum q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\theta_i} \right) \quad (7)$$

که در آن:

G^E : انرژی آزادگیس اضافی

z : عدد کوردیناسیون و مساوی ۱۰

x_i : کسر مولی

θ_i : کسر حجمی

θ_i : کسر کشش سطحی مربوط به یون‌های معدنی سیستم

تعادلی مایع-جامد که به صورت روابط ۸ و ۹ تعریف می‌شود.

$$\theta_i = \frac{x_i r_i}{\sum x_i r_i} \quad (8)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum x_i q_i} \quad (9)$$

که در آن:

q : کشش سطحی هر یون

r : حجم هر یون است.

همچنین برای ترم باقی مانده روابط ۱۰ و ۱۱ برقرار است.

$$\frac{G^E_{Residual}}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_k \theta_k \varphi_{ki} \right) \quad (10)$$

$$\varphi_{ij} = \exp \left(- \frac{u_{ij} - u_{ii}}{T} \right) \quad (11)$$

که در آن:

u_{ii} : برهم کنش انرژی بین یون‌های موجود در سیستم

تعادلی جامد-مایع با خودش

u_{ij} : برهم کنش انرژی بین یون‌های موجود در سیستم

تعادلی با یکدیگر است.

برهم کنش انرژی تابع دما است و از رابطه ۱۲ به دست

می‌آید.

$$u_{ij} = u_{ij}^o + u_{ij}^t (T - 298.15) \quad (12)$$

که در نهایت با توجه به ترکیب معادله دیبای هوکل و معادله

UNUQUAC، ضریب فعالیت Extended UNUQUAC از

رابطه ۱۳ به دست می‌آید.

۳- داده‌های مورد مطالعه

در جدول‌های ۳، ۴ و ۵، مقادیر غلظت ورودی برای پیش‌بینی رسوب معدنی سولفات استرانسیم و سولفات باریم ارائه شده است.

جدول ۳: آنالیز آب چاه تولیدی در میدان نفتی (میلی گرم بر لیتر) [۲۹]

یون	سیری-E	نصرت	آب خلیج فارس
Ba ²⁺	-	۱۸	۰٫۰۹
Sr ²⁺	-	۶۱۰	۳٫۴
Ca ²⁺	۸۹۱۷	۷۹۲۰	۲۶۷
Na ⁺	۴۲۸۰۰	۴۳۷۰۰	۱۱۷۵۰
Mg ²⁺	۵۵۲	۲۰۱۰	۲۹۹۶
Fe ²⁺	۲۴۶	-	۰٫۴۲
K ⁺	۸۸	-	-
SO ₄ ²⁻	۱۴۲	۳۴۰	۳۳۵۰
Cl ⁻	۸۳۳۲۴	۸۶۹۰۰	۲۳۰۰۰
HCO ₃ ⁻	۳۹۷	۲۴۴	۱۶۶

جدول ۴: آنالیز آب سازند فور تیس و آب تزریقی بر اساس آب دریای شمال (میلی گرم بر لیتر) [۲۹]

یون	A	B	C
Ba ²⁺	-	-	-
Sr ²⁺	۵۶۰	۵۶۵	۵۵۰
Ca ²⁺	۷۹۳۰	۶۹۷۷	۶۹۶۷
Na ⁺	۴۳۸۱۷	۳۹۲۹۲	۴۴۲۷۵
Mg ²⁺	۱۴۲۲	۱۲۷۰	۱۲۱۵
Fe ²⁺	-	-	-
K ⁺	-	-	-
SO ₄ ²⁻	۲۱۰	۵۴۰	۱۰۰
Cl ⁻	۸۵۵۵۵	۷۶۱۴۸	۸۳۹۵۷
HCO ₃ ⁻	۲۳۲	۳۱۱	۳۶۰

جدول ۶: پیش‌بینی شاخص اشباعیت (SI) رسوب استرانسیم سولفات بر اساس آنالیز آب چاه و شرایط عملیاتی (مقادیر املاح معدنی برای پیش‌بینی رسوب سولفات استرانسیم در جدول ۳ ارائه شده است).

well oil	A	B	C
دما (oC)	۱۱۰	۱۱۰	۱۱۰
فشار (bar)	۱۷۰	۱۷۰	۱۷۰
مدل مورد مطالعه	-۰٫۳۱۲	۰٫۱	-۰٫۵۵۶
نرم افزار 3.2 Oli	-۰٫۲۸	۰٫۲۶	-۰٫۶۰۷
یان و تودد [۲۹]	۰٫۱۷	۰٫۲۳	-۰٫۱۴۲۷
جاکس و بورلند [۳۱]	۰٫۱۷	۰٫۲۳۰۴	-۰٫۱۴۲۷
حق طلب و همکاران	۲٫۰۰۳	۲٫۷۹۹۵	-۰٫۸۹۷۱
نتیجه مشاهده شده میدانی [۲۹]	احتمال تشکیل یا عدم تشکیل (رسوب استرانسیم سولفات در حالت اشباع)	تشکیل رسوب	عدم تشکیل رسوب

(Extended UNIQUAC)، نرم‌افزار OLI3.2، یان و تودد، جاکس و بورلند و حق‌طلب و همکاران در جدول ۶ ارائه شده است. همه مدل‌های مقایسه شده به عدم تشکیل رسوب معدنی سولفات استرانسیم تاکید دارند که نتیجه مشاهده شده میدانی این نتایج حاصل شده را تایید می‌کند.

در جدول ۷، پیش‌بینی شاخص رسوب سولفات باریم و همچنین در جدول ۸، پیش‌بینی شاخص رسوب سولفات استرانسیم (بر اساس آنالیز آب جدول ۴) ارائه شده است.

بر اساس نتایج جدول‌های ۷ و ۸، با توجه به آنالیز آب تزریقی دریای شمال و آب سازند میدان نفتی فورتیس (بر اساس جدول ۴) و شرایط عملیاتی مورد نظر (دما ۲۵ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱ بار)، تشکیل رسوب معدنی سولفات باریم و سولفات استرانسیم بررسی شده است که نتایج مدل‌های Extended UNIQUAC، Pitzer، NRTL، MSE (بر اساس نرم‌افزار OLI) مانند نتایج میدانی به شکل‌گیری رسوب سولفات باریم و سولفات استرانسیم تاکید دارد. به عبارت دیگر شاخص رسوب (SI) برای این دو رسوب بر اساس نتایج ۴ مدل ترمودینامیکی ارائه شده جداول ۷ و ۸، مقدار عددی مثبت

جدول ۵: آنالیز آب سازند میدان نفتی نصرت و سیری و آنالیز آبی بر اساس آب خلیج فارس (میلی‌گرم بر لیتر) [۳۰]

یون	آب سازند Forties Fw	آب تزریقی North Sw
Na ⁺	۳۰۲۰۰	۱۱۰۰۰
K ⁺	۴۳۰	۳۴۰
Mg ²⁺	۴۸۰	۱۳۲۰
Ca ²⁺	۳۱۱۰	۴۰۳
Sr ²⁺	۶۶۰	۰
Ba ²⁺	۲۵۰	۰
Fe ²⁺	۰	۰
Cl ⁻	۵۳۰۰۰	۱۹۸۰۰
SO ₄ ²⁻	۰	۲۴۸۰
HCO ₃ ⁻	۳۶۰	۱۳۵

۴- نتیجه‌گیری و بحث

با توجه به آنالیز ارائه شده در جدول ۳ و شرایط دمایی ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۷۰ بار، پیش‌بینی تشکیل رسوب سولفات استرانسیم با توجه به مدل Extended UNIQUAC و ۳ مورد مدل محققان دیگر و نرم‌افزار OLI3.2 مقایسه شده است و در نهایت با نتیجه مشاهده شده میدانی ارزیابی شده که نتایج این مقایسه در جدول ۶ ارائه شده است.

برای چاه A میزان شاخص تشکیل رسوب سولفات استرانسیم برای نرم‌افزار OLI3.2، یان و تودد (۱۹۹۱)، جاکس و بورلند و همچنین حق‌طلب و همکاران به ترتیب -۰٫۲۸، ۰٫۱۷، ۰٫۱۷ و ۲٫۰۰۳ است. همچنین مدل مورد مطالعه (Extended UNIQUAC) به شاخص اشباعیت به میزان -۰٫۳۱۲ اشاره دارد. این در حالی است که نتیجه میدانی به حالت تشکیل یا عدم تشکیل رسوب سولفات استرانسیم اشاره دارد و احتمال هر دو فرض را ممکن می‌داند.

به همین ترتیب برای چاه B (بر اساس آنالیز آب ارائه شده در جدول ۳)، بررسی تشکیل رسوب سولفات استرانسیم بررسی شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۶، همه مدل‌های ارائه شده به تشکیل رسوب معدنی سولفات استرانسیم در چاه B با وجود شرایط دمایی و فشاری مورد نظر (۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۷۰ بار) تاکید دارند که نتیجه میدانی صحت آن را تایید می‌کند.

همچنین این شرایط برای چاه C (بر اساس آنالیز آب جدول ۳) بررسی شده است که نتایج برای مدل مورد مطالعه

جدول ۷: پیش بینی شاخص اشباعیت (SI) رسوب سولفات باریم بر اساس اختلاط ۵۰ درصدی دو آب (آب دریای شمال و میدان نفتی فور تیس)

نتایج میدانی [۲۹]	مدل Extended UNIQUAC	مدل Pitzer [۲۹]	مدل NRTL [۲۱]	نرم افزار OLI (بر اساس مدل MSE)	شرایط مورد مطالعه
تشکیل رسوب	۳,۰۴۶	۰,۳	۰,۶	۲,۵۳	۱ ۲۵°C بار
تشکیل رسوب	۲,۴۶	۰,۳	۰,۶	۲,۴۵	۱ ۱۰۰°C بار

جدول ۸: پیش بینی شاخص اشباعیت (SI) رسوب سولفات استرانسیم بر اساس اختلاط ۵۰ درصدی دو آب (آب دریای شمال و میدان نفتی فور تیس)

نتایج میدانی [۲۹]	مدل Extended UNIQUAC	مدل Pitzer [۲۹]	مدل NRTL [۲۱]	نرم افزار OLI (بر اساس مدل MSE)	شرایط مورد مطالعه
تشکیل رسوب	۰,۴۳	۱,۵۸	۴,۸۱	۰,۴۵	۱ ۲۵°C بار
تشکیل رسوب	۰,۴۱	۱,۲	۳,۹۴	۰,۸۹	۱ ۱۰۰°C بار

همچنین دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد و فشار ۲۷۰ psi مدل ترمودینامیکی Extended UNIQUAC و نتیجه تجربی به تشکیل رسوب سولفات باریم (با توجه به SR بزرگتر از عدد یک) تاکید دارد. بر اساس جدول ۹، نتایج مدل Pitzer، NRTL، MSE (بر اساس نرم افزار OLI) برای میدان نفتی سیری و نصرت نسبت به نتایج تجربی مطابقت دارد.

به همین ترتیب در جدول ۱۰، برای میادین نفتی سیری-E و نصرت با توجه به ترکیب با آب خلیج فارس (بر اساس آنالیز آب جدول ۵) پیش بینی تشکیل سولفات استرانسیم مورد بررسی بوده است که نتایج تجربی برای میدان نفتی سیری-E برای دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و فشار ۱۳۵ psi و همچنین دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد و فشار ۲۷۰ psi به عدم تشکیل رسوب (SR کوچکتر از یک) اشاره دارد. این در حالی است برای میدان نفتی نصرت با توجه به شرایط دمایی و فشاری یاد شده، تشکیل رسوب سولفات استرانسیم (SR بزرگتر از یک) مورد توجه است. با استناد به جدول ۱۰، نتایج مدل های ترمودینامیکی Extended UNIQUAC، Pitzer، NRTL و MSE (بر اساس نرم افزار OLI) برای میدان نفتی سیری و نصرت نسبت به نتایج تجربی (از لحاظ کیفی) مطابقت خوبی دارند. به گونه ای که هر ۴ مدل ترمودینامیکی مشابه نتایج تجربی، برای میدان نصرت و میدان نفتی سیری-E با توجه به آنالیز آب جدول ۵ و شرایط دمایی و فشاری و برای به

(بزرگتر از صفر) است که این موضوع به تشکیل رسوب اشاره دارد.

در جداول ۹ و ۱۰، به ترتیب نتایج پیش بینی رسوب معدنی سولفات باریم و سولفات استرانسیم (با توجه به آنالیز آب جدول ۵) بر اساس مدل Extended UNIQUAC، نتایج تجربی، نرم افزار OLI، مدل Pitzer و مدل NRTL ارایه شده است. بر اساس نتایج جدول ۹ برای میدان سیری-E، مقدار عددی نسبت اشباع (SR) سولفات باریم با توجه به نتیجه تجربی در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و فشار ۱۳۵ psi برابر با ۰,۱۷ و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد و فشار ۲۷۰ psi برابر با ۰,۲۳ است. به عبارتی دیگر با توجه به این که این دو مقدار کمتر از یک اند، در نتیجه رسوبی با شرایط مورد نظر، تشکیل نمی شود (SR بزرگتر از عدد یک بیانگر تشکیل رسوب و همچنین کمتر از یک، معرف عدم تشکیل رسوب است). با استناد به نتایج جدول ۹، نسبت اشباعیت برای میدان سیری بر اساس مدل ترمودینامیکی Extended UNIQUAC در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و فشار ۱۳۵ psi برابر با ۰,۰۴ و برای دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد و فشار ۲۷۰ psi برابر با ۰,۰۲ است، بنابراین مدل مورد مطالعه مانند نتیجه تجربی به عدم تشکیل رسوب با توجه به شرایط مورد مطالعه تاکید دارد.

با استناد به نتایج جدول ۹، برای میدان نفتی نصرت بر اساس دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و فشار ۱۳۵ psi و

جدول ۹: پیش‌بینی نسبت اشباعیت (SR) رسوب سولفات باریم براساس ترکیب آب سازند سیری و نصرت و آب خلیج فارس

نتایج تجربی [۳۰]	مدل Extended UNIQUA-C	مدل Pitzer [۳۳]	مدل NRTL [۳۲]	نرم افزار OLI	شرایط مورد مطالعه	میدان نفتی
۰٫۵۲۷	۰٫۲۷	۰٫۵۲۵	۰٫۵۳	۰٫۲۱	۱۳۵ psi ۵۰°C	سیری-E
۰٫۳۸	۰٫۰۵	۰٫۳۷	۰٫۳۴	۰٫۰۷۴	۲۷۰ psi ۱۰۰°C	سیری-E
۶٫۰۲	۱٫۳۹	۷٫۵	۷٫۶۷	۳۲٫۱	۱۳۵ psi ۵۰°C	نصرت
۴٫۲۹۵	۱٫۴۱	۵٫۴۴	۵٫۵۴	۱۳٫۱	۲۷۰ psi ۱۰۰°C	نصرت

جدول ۱۰: پیش‌بینی نسبت اشباعیت (SR) رسوب سولفات استرانسیم بر اساس ترکیب آب سازند سیری و نصرت و آب خلیج فارس

نتایج تجربی [۳۰]	مدل Extended UNIQUA-C	مدل Pitzer [۳۳]	مدل NRTL [۳۲]	نرم افزار OLI	شرایط مورد مطالعه	میدان نفتی
۰٫۱۷	۰٫۰۴	۰٫۱۸۳	۰٫۱۵۶	۰٫۰۱	۱۳۵ psi ۵۰°C	سیری-E
۰٫۲۳	۰٫۰۲	۰٫۲۳	۰٫۲۱۵	۰٫۰۳	۲۷۰ psi ۱۰۰°C	سیری-E
۱٫۶۵	۲٫۲۵	۲٫۴	۲٫۲۴	۲٫۱۴	۱۳۵ psi ۵۰°C	نصرت
۲٫۲۱	۲٫۵۱	۳٫۱	۳٫۰۸۹	۴٫۶۲	۲۷۰ psi ۱۰۰°C	نصرت

میدانی از لحاظ کیفی، مطابقت قابل قبول دارد. این شرایط برای ۳ مدل ترمودینامیکی دیگر هم صادق است. با استناد به نتایج این مطالعه، ۴ مدل ترمودینامیکی و نتایج میدانی بر اساس آنالیز آب دریای شمال و آب سازند نفتی فورتیس، به تشکیل سولفات باریم و سولفات استرانسیم در دمای ۲۵ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱ بار اشاره دارد. همچنین نتایج مدل‌های ترمودینامیکی Extended UNIQUAC، Pitzer، NRTL و MSE (بر اساس نرم‌افزار OLI) و نتایج تجربی برای میدان نفتی نصرت به تشکیل رسوب سولفات باریم و سولفات استرانسیم (بر اساس شرایط عملیاتی ۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۳۵ psi و همچنین ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۷۰ psi) تاکید دارد. این درحالی است که با استناد به نتایج به دست آمده، بر اساس ترکیب آنالیز آب سازند حوزه نفتی سیری و آب خلیج فارس با وجود شرایط عملیاتی ۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۳۵ psi و همچنین ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۷۰ psi تشکیل رسوب سولفات باریم و سولفات استرانسیم قابل مشاهده نیست. با وجود اینکه مدل Extended UNIQUAC نسبت به مدل‌های Pitzer، NRTL و MSE برای پیش‌بینی رسوب سولفات باریم و سولفات استرانسیم از لحاظ کیفی شرایط مشابه‌ای داشته است؛ ولی با توجه به وجود متغیرهای کمتر در روش Extended UNIQUAC نسبت به سایر مدل‌های یاد شده، استفاده از آن برای مطالعات جامع‌تر املاح

ترتیب تشکیل و عدم تشکیل رسوب سولفات استرانسیم نتیجه داده‌اند.

۵- نتیجه‌گیری

هیدروکربن تولید شده در مخزن زیرسطحی در میدانی نفتی عمدتاً حاوی آب ناخالص (حاوی کلسیم، منیزیم، سدیم، استرانسیم، باریم، کلرید، کربنات و سولفات) است. در روند بازیافت نفت در سازند زیرسطحی میدانی نفتی، به ویژه زمانی که روش سیلاب‌زنی آب به کار گرفته می‌شود؛ ممکن است زمینه تشکیل رسوبات معدنی در مخزن و تاسیسات سطحی و زیرسطحی فراهم شده و باعث بروز مشکلات متعددی شود. در مطالعه حاضر، پیش‌بینی تشکیل رسوبات معدنی سولفات باریم و سولفات استرانسیم در راستای عملیات سیلاب‌زنی آب برای چند نمونه حوزه نفتی از جمله میدانی نفتی نصرت، سیری E- و فورتیس بررسی شد. برای آب فرآیند سیلاب‌زنی برای میدان نفتی فورتیس، آب دریای شمال مورد نظر بوده است. در این پژوهش مدل مورد مطالعه با نتایج Pitzer، NRTL و MSE (بر اساس نرم‌افزار OLI)، نتایج تجربی و میدانی مقایسه (از لحاظ کیفی) شد. بر اساس نتایج این مطالعه (با توجه به آنالیز آب سه حوزه نفتی اشاره شده)، مدل ضریب فعالیت ترمودینامیکی Extended UNIQUAC با نتایج تجربی و

the SPE International Symposium on Oilfield". The Woodlands, Texas: SPE 121679.

- [10] Naseri, S., Moghadasi, J., and Jamialahmadi, M. (2015). "An Experimental Study on Permeability Reduction Resulting from Mixed BaSO₄, CaSO₄, and SrSO₄ Scale Deposition in Porous Media during Water Injection". Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology, 4(4): 33-49.
- [11] Al-Roomi, Y. M., and Hussain, K. F. (2016). "Potential kinetic model for scaling and scale inhibition mechanism, IN Desalination". 393: 186-195.
- [12] Jing, G., Tang, S., Li, X., and Wang, H. (2017). "The analysis of scaling mechanism for water- injection pipe columns in the Daqing Oilfield". Arabian Journal of Chemistry, 10(1): 1235-1239.
- [13] Azizi, J., Shadizadeh, S. R., Khaksar Manshad, A., and Jadidi, N. (2018). "Effects of pH and Temperature on Oilfield Scale Formation. Iranian". Journal of Oil & Gas Science and Technology, 7(3): 18-31.
- [14] Garcia, A., Thomsen, K., and Stenby, E. (2005). "Prediction of Mineral Scale Formation in Geothermal and Oilfield Operations Using the Extended UNIQUAC Model Part I. Sulfate Scaling Minerals". Geothermics, 34: 61-97.
- [15] Chen, C. C., and Song, Y. (2004). "Generalized Electrolyte-NRTL Model for Mixed-Solvent Electrolyte Systems". THERMODYNAMICS, 50(80): 1928-1921.
- [16] Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., and de Azevedo, E. G. (1999). "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria". Third ed., Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, NJ.
- [17] Chen, C. C., and Evans, L. B. (1986). "A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems". AIChE Journal, 32: 444-454.
- [18] Wang, P., Springer, R. D., Anderko, A., and Young, R. D. (2004). "Modeling Phase Equilibria and Speciation in Mixed-Solvent Electrolyte Systems". Fluid Phase Equilib, 222-223: 11-17.
- [19] Wang, P., Anderko, A., and Young, R. D. (2002). "A Speciation-Based Model for Mixed-Solvent Electrolyte Systems". Fluid Phase Equilibria, 203: 141-176.
- [20] Liu, H., and Papangelakis, V. G. (2006). "Solubility of Pb(II) and Ni(II) in Mixed Sulfate-Chloride Solutions with the Mixed Solvent Electrolyte Model". Industrial & Engineering Chemistry Research, 45: 39-47.
- [21] Haghtalab, A., Kamali, M. J., and Shahrabadi, A. (2014).

معدنی در محلول آبی با وجود رسوباتی مانند سولفات کلسیم، کلسیم کربنات، آهن کربنات و منیزیم کربنات، می‌تواند بیشتر مورد توجه باشد. به عبارتی دیگر با توجه به متغیر بهینه‌سازی کمتر مدل ضریب فعالیت Extended UNIQUAC نسبت سایر مدل‌های ضریب فعالیت، تابع هدف (نتایج تجربی) بهتر و راحت‌تر همگرا می‌شود. در این پژوهش میزان حداکثری غلظت املاح معدنی در نمونه آب سازند و آب تزریقی در این مطالعه، به میزان ۸۶۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بوده است.

۶- مراجع

- [1] El-Said, M., Ramzi, M., and Abdel-Moghny, T. (2009). "Analysis of Oilfield Waters by Ion Chromatography to Determine the Composition of Scale Deposition". Desalination, 249: 748-756.
- [2] Puntervold, T., and Austad, T. (2008). "Injection of Seawater and Mixtures with Produced Water into North Sea Chalk Formation: Impact of Fluid-rock Interactions on Wettability and Scale Formation". Journal of Petroleum Science and Engineering, 63: 23-33.
- [3] Mitchell, W., Grist, M., and Boyle, J. (1980). "Chemical Treatments Associated With North Sea Projects". Journal of Petroleum Technology SPE 7880, 904-912.
- [4] Lindlo, C., and Stoffer, G. (1983). "case study of sea water injection incompatibility". Journal of Petroleum Technology, 35(7):1256-1262.
- [5] Jordan, M., Graff, J., Cooper, N. (2000). "Development and Deployment of a Scale Squeeze Enhancer and Oil-Soluble Scale Inhibitor To Avoid Deferred Oil Production Losses". International Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana: SPE 58725.
- [6] Moghadasi, J., Jamialahmadi, M., Muller-Steinhagen, H., and Sharif, A. (2003b). "Scale Formation in Oil Reservoir and Production Equipment". The SPE European Formation Damage Conference, SPE 82233: 1-12.
- [7] Voloshin, I., Ragulin, A., Tyabayeva, E., Diakonov, I., and Mackay, J. (2003). "Scaling Problems in Western Siberia". The SPE fifth International Symposium on Oilfield scale, Aberdeen, UK: SPE 80407.
- [8] Nasr-El-Din, H., Al-Saiari, H., and Al-Hajji, H. (2004). "A Single-Stage Acid Treatment to Remove and Mitigate Calcium Carbonate Scale". The SPE International. Aberdeen, United Kingdom: SPE 87454.
- [9] Raju, K. (2009). "Successful Scale Mitigation Strategies.

- [28] Garcia, A., Thomsen, K., and Stenby, E. (2005). "Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the extended UNIQUAC model Part I. Sulfate scaling minerals". *Geothermics*, 34: 61-97.
- [29] Yuan, M., and Todd, A. (1991). "Prediction of Sulfate Scaling Tendency in Oilfield Operations". *SPE Production Engineering*, SPE-18484-MS, 63-72.
- [30] Moghadasi, J., Jamialahmadi, M., MullerSteinhagen, H., Sharif, A., and Izadpanah, M. R. (2002). "Formation damage in Iranian oil fields". *Scientific Research*, SPE No. 73781.
- [31] Jacques, F., and Bourland, I. (1983). "A study solubility of strontium sulfate". *Society of Petroleum Engineers Journal*, 23(2): 292-300.
- [۳۲] پورپروانه، ع.، زارع علی آبادی، ح.، شجاع یامی، ا.؛ ۱۳۹۵؛ "مدل‌سازی ترمودینامیکی تشکیل رسوب‌های معدنی در فرآیند تزریق آب به مخازن نفتی سیری و نصرت". پژوهش نفت، دوره ۲۶، شماره ۱-۹۵، ص ۲۱-۱۵.
- [۳۳] صبور، س.، لطف‌اللهی، م.ن.، متحدین، پ.؛ ۱۳۹۱؛ "تعیین مقدار رسوب در فرآیند تزریق آب به مخازن نفتی ایران". نشریه شیمی و مهندسی شیمی، دوره ۳۱، شماره ۱، ص ۱۲۳-۱۱۵.
- [22] Wang, W., Zeng, D., Zhou, H., Wu, X., and Yin, X. (2015). "Solubility Isotherms of Gypsum, Hemihydrate, and Anhydrite in the Ternary Systems $CaSO_4 + MSO_4 + H_2O$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) at $T = 298.1 K$ to $373.1 K$ ". *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60: 3024-3032.
- [23] Zhang, N., Brugger, j., Etschmann, B., Ngothai, Y., and Zeng, D. (2015). "Thermodynamic modeling of poorly complexing metals in concentrated electrolyte solutions: An X-Ray absorption and UV-Vis spectroscopic study of Ni(II) in the $NiCl_2-MgCl_2-H_2O$ ". *System.Journal.Pone*, 10(4): 1-23.
- [24] Han, H., Li, D., Guo, L., Yao, Y., Yang, H., and Zeng, D. (2015). "Isopiestic measurements of water activity for the $NaCl-KCl-MgCl_2-H_2O$ systems at $323.15 K$ ". *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60: 1139-1145.
- [25] Oddo, J., and Tomson, M. (1994). "Why Scale Forms and How to Predict It". *SPE Production and Operations*, 9: 47-54.
- [26] Wagman, D., Evans, W., Parker, V., Schumm, R., Halow, I., and Bailey, S. (1982). "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units". *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2(11): 1807-1812.
- [27] Thomsen, K., and Rasmussen. P. (1999). "Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolytesystems". *Chemical Engineering Science*, 54: 1787-1802.

¹ Saturation ratio

² Scaling index



DOI: 10.30479/jmre.2019.9020.1145

Thermodynamic Prediction of Ba and Sr Sulphates Scale Formation in Water Flooding Projects In Oil Reservoirs

Hashemi S.H.¹, Dinmohammad M.^{2*}, Mousavi Dehghani S.A.³

1- M.Sc, Chemical Engineering Group, Young Researchers and Elite Club, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

hosseinhashmei@gmail.com

2- M.Sc, Institute of Production and Recovery, RIPI, NIOC, P.O.Box: 14757-3311, West Blvd. of Azadi Sports Complex Tehran, Iran

dinmohammadm@ripi.ir

3- Associate Professor, Institute of Production and Recovery, RIPI, NIOC, P.O.Box: 14757-3311, West Blvd. of Azadi Sports Complex Tehran, Iran

alimousavid@yahoo.com

(Received: 07 Jul. 2018, Accepted: 16 Feb. 2019)

Abstract: Nowadays, recovery operations in oil reservoirs through water injection have a favourable economic approach, but the efficiency of this method decreases due to the formation of mineral deposits in super saturation. In the present study, formation of mineral deposits of barium sulphate and strontium sulphate has been studied and predicted during water imbibition operation in several oil fields such as Nosrat and Siri, according to the Extended UNICQUAC activity factor model. Based on the results of this study, the Extended UNICQUAC model is well matched to experimental and field results. Also, the prediction of barium sulphate and strontium sulphate precipitation in Nosrat oilfield depends on the conditions and composition of formation water, injected water (Persian Gulf water) and operational conditions, which can cause problems in surface and sub-surface equipment in oil exploitation operations. But for the Siri oil field, based on the analysis of water and operational data, the precipitation of barium sulphate and strontium sulphate is not significant. In this study, the temperature is 50, 100 and 110 °C, and also the pressure is 135, 270 and 2465 psi. The concentration of mineral salts in the water sample and injection water was up to 86,900 mg / l.

Keywords: Mineral ion, Extended UNICQUAC Model, Water flooding Operations, Mineral Deposit Formation.

INTRODUCTION

The waters of the oil fields contain soluble dissolved minerals such as sulphate, carbonate, barium, strontium, iron, magnesium and calcium. Due to the use of water injection operations, the combination of two incompatible water (water formation with water injection) is carried out. Therefore, with the movement

of water inside the sub surface of the reservoir, the temperature increases, which leads to a change in the solubility of the dissolved materials in the water. If the solubility decreases, formation of mineral deposits occurs [1-3]. Several reports and investigations of mineral deposits in reservoir damage and blockade of oil wells have been presented due to mineral ions in aqueous solution of water (water or injectable water). Mitchell and Griest [1] performed a study in the oil field due to problems caused by carbonate and sulfate mineral deposits in the North Sea Furtis reservoir. According to their research, the formation of sulphate mineral deposits such as barium sulphate and strontium sulphate is carried out according to the operation of sea water injection into the reservoir and the mixing of two incompatible water. VoloShin et al. [2] investigated the operation of water injection in the West Siberian oil field. According to their research, the composition of inorganic substances in the water of the injected system is an important factor in the process of formation of mineral deposits in the reservoir and wellfield of the oil field. Zing et al. [3] studied the formation of mineral deposits in a water injection system in an experimental work. According to their results, iron oxide and iron sulphide deposits can cause water problems. In this study, Extended Unique model was used to study the solution of aqueous (solid-liquid equilibrium system) in order to predict barium sulphate and strontium sulphate precipitation index. In this study, the extended UNIQUAC, NRTL, and MSE models (according to OLI software) are compared to experimental results in an oil system.

METHODS

Inorganic deposition index

The saturation ratio in chemical systems is usually defined as follows [4]:

$$SR = \frac{a_M \cdot a_X}{K_{sp}} \tag{1}$$

In equation (1), if the SR is greater than 1, mineral deposits are formed, and if less than one, the formation of mineral deposits is not considered. Also, in equation (1), M is the indication of mineral cations (such as strontium, calcium and barium) and X represents inorganic anions (such as sulphate and carbonate). a is the effective activity of electrolytic solution ions.

Extended UNIQUAC Model

The extended UNIQUAC model is based on the combination of the UNIQUAC model with the extended Debye-Hookel equation [5-6]:

$$G^E = G^E_{combinatorial} + G^E_{Residual} + G^E_{Debye-HucKel} \tag{2}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^* = & \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \left[\ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] - \ln \left(\frac{r_i}{r_w} \right) + 1 - \frac{r_i}{r_w} \\ & + \frac{z}{2} \cdot q_i \left[\ln \left(\frac{r_i \cdot q_w}{r_w q_i} \right) + 1 - \frac{r_i \cdot q_w}{r_w q_i} \right] + q_i \left[1 - \ln \left(\sum_k \theta_k \phi_{1k} \right) - \sum_k \frac{\theta_k \phi_{1k}}{\sum \theta_1 \phi_{1k}} \right] \\ & - q_i [1 - \ln(\phi_{wi}) - \phi_{iw}] - Z_i^2 \frac{AI^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \end{aligned} \tag{3}$$

For the present study, we have the thermodynamic equilibrium constant [7]:

$$\ln K_{SP}(T, P_0) = \ln K_{SP0} - \left(\frac{\Delta H_0}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\Delta Cp_0}{R} \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{T_0}{T} - 1 \right] \tag{4}$$

Data used in this study

In tables 1, input concentration values are provided to predict the formation of mineral deposits of strontium sulphate and barium sulphate.

Table 1. Analysis of water resources of Nosrat and Siri oil fields and injectable water based on Persian Gulf water (in mg / L) [8]

Ions	Siri-E	Nosrat	Persian Gulf water
Ba ²⁺	-	18	0.09
Sr ²⁺	-	610	3.4
Ca ²⁺	8917	7920	267
Na ⁺	42800	43700	11750
Mg ²⁺	552	2010	2996
Fe ²⁺	246	-	0.42
K ⁺	88	-	-
SO ₄ ²⁻	142	340	3350
Cl ⁻	83324	86900	23000
HCO ₃ ⁻	397	244	166

FINDINGS AND ARGUMENT

In tables 2 and 3, respectively, the results of prediction of mineral precipitation of barium sulfate and strontium sulphate (according to the analysis of water table 1) are based on Extended UNIQUAC model, experimental results, OLI software, Pitzer model and NRTL model.

Based on the results of Table 2 for the Siri-E field, the numerical value of the saturation ratio (SR) of barium sulphate according to the experimental result at 50 °C and 135 psi is equal to 0.17 and also at 100 °C and the pressure of 270 psi is equal to 0.23. In other words, given that these two values are less than one, they are not formed as a result of sediment with the desired conditions. Based on the results of Table 2, the saturation ratio for the Siri field is based on the extended UNIQUAC thermodynamic model at 50 °C and a pressure of 135 psi is 0.04, and at a temperature of 100 °C and a pressure of 270 psi is about 0.02. Therefore, the model under study, as well as experimental results, emphasizes the lack of mineral deposits according to the studied conditions. Based on the results of Table 2, for Nosrat oilfield, based on the temperature of 50 °C and 135 psi and also the temperature of 100 °C and the pressure of 270 psi, according to the extended UNIQUAC model and the experimental result, the precipitation of barium sulphate (according to SR larger than one). According to Table 2, the results of Pitzer, NRTL, and MSE models (based on OLI software) for the Siri and Nosrat oilfields are consistent with experimental results.

In Table 3, for Siri-E and Nosrat oil fields, according to the composition of the Persian Gulf water (based on the analysis of water in Table 1), the prediction of the formation of strontium sulphate has been investigated. The experimental results refer to the Siri-E oil field for temperatures of 50 °C and 135 psi, as well as a temperature of 100 °C and a pressure of 270 psi to the absence of mineral deposition (SR smaller than one). However, for the oil field of Nusrat, due to the temperature and pressure conditions mentioned, the formation of sulphate strontium (greater than one) is considered. Based on Table 3, the results of extended UNIQUAC, Pitzer, NRTL, and MSE thermodynamic models (based on OLI software) for Siri and Nosrat oilfields are similar to experimental results based on qualitative conditions.

CONCLUSIONS

In the present study, the prediction of the formation of mineral deposits of barium sulphate and strontium sulphate in the course of water flood operations was investigated for several samples of oil fields such as Nosrat and Siri E. In this study, the extended UNIQUAC model was compared with the results of Pitzer, NRTL, MSE (based on OLI software) and experimental results. According to the results of this study, the extended UNIQUAC thermodynamic activity coefficient model is consistent with experimental results. These conditions also apply to three other thermodynamic models.

Table 2. Estimation of saturation ratio (SR) of barium sulphate precipitation based on water composition of Siri and Nosrat and Persian Gulf water

Oilfields	Conditions	OLI Software	NRTL Model [9]	Pitzer Model [10]	Extended UNIQUAC Model	Exp [8]
Siri-E	135 psi 50 °C	0.21	0.53	0.525	0.27	0.527
Siri-E	270 psi 100 °C	0.074	0.34	0.37	0.05	0.38
Nosrat	135 psi 50 °C	32.1	7.67	7.5	1.39	6.02
Nosrat	270 psi 100 °C	13.1	5.54	5.44	1.41	4.295

Table 3. Estimation of saturation ratio (SR) of barium sulfate precipitation based on water composition of Siri and Nosrat and Persian Gulf water

Oilfields	Conditions	OLI Software	NRTL Model [9]	Pitzer Model [10]	Extended UNIQUAC Model	Exp [8]
Siri-E	135 psi 50 °C	0.01	0.156	0.183	0.04	0.17
Siri-E	270 psi 100 °C	0.03	0.215	0.23	0.02	0.23
Nosrat	135 psi 50 °C	2.14	2.24	2.4	2.25	1.65
Nosrat	270 psi 100 °C	4.62	3.089	3.1	2.51	2.21

REFERENCES

- [1] Mitchell, W., Grist, M., and Boyle, J. (1980). "Chemical Treatments Associated With North Sea Projects". Journal of Petroleum Technology SPE, 7880: 904 – 912.
- [2] Voloshin, I., Ragulin, A., Tyabayeva, E., Diakonov, I., and Mackay, J. (2003). "Scaling Problems in Western Siberia". The SPE fifth International Symposium on Oilfield scale, Aberdeen, UK: SPE 80407.
- [3] Jing, G., Tang, S., Li, X., and Wang, H. (2017). "The analysis of scaling mechanism for water- injection pipe columns in the Daqing Oilfield". Arabian Journal of Chemistry, 10(1): 1235-1239.
- [4] Oddo, J., and Tomson, M. (1994). "Why Scale Forms and How to Predict It". SPE Production and Operations, 9: 47-54.
- [5] Thomsen, K., and Rasmussen, P. (1999). "Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolytesystems". Chemical Engineering Science, 54: 1787-1802.
- [6] Garcia, A., Thomsen, K., and Stenby, E. (2005). "Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the extended UNIQUAC model Part I. Sulfate scaling minerals". Geothermics, 34: 61–97.
- [7] Wagman, D., Evans, W., Parker, V., Schumm, R., Halow, I., and Bailey, S. (1982). "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units". Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2(11): 1807-1812.
- [8] Moghadasi, J., Jamialahmadi, M., MullerSteinhagen, H., Sharif, A., and Izadpanah, M. R. (2002). "Formation damage in Iranian oil fields". SPE No. 73781.
- [9] Pourparaneh, A., Zare Aliabadi, H., and Shoja Yami, A. (2016). "Thermodynamic modeling of mineral deposits formation in the process of water injection into Siri and Nosrat oil reservoirs". Oil Research, 26(95-1): 21-15 (in Persian).
- [10] Saboor, S., Lotfollahi, M. N., and Allies, P. (2012). "Determination of the amount of sediment in the process of water injection into Iranian oil reservoirs". Chemical and Chemical Engineering, 31(1): 115-123 (in Persian).